

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 07172837  
PUBLICATION DATE : 11-07-95

APPLICATION DATE : 22-12-93  
APPLICATION NUMBER : 05323016

APPLICANT : SUMITOMO SITIX CORP;

INVENTOR : HATA HIROYUKI;

INT.CL. : C01G 33/00 C01G 23/00 C04B 35/495 C04B 35/49 C04B 35/50 H01B 3/12

TITLE : DIELECTRIC PORCELAIN COMPOSITION

ABSTRACT : PURPOSE: To obtain an easily sinterable dielectric porcelain compsn. having small grain size and satisfactory electrical characteristics (dielectric constant and dielectric loss).

CONSTITUTION: This dielectric porcelain compsn. contains lead monoxide and niobium pentoxide in a perovskite type oxide represented by the general formula  $ABO_3$  by 0.01-2.0wt.% (expressed in terms of Nb) so that the molar ratio of Pb to Nb is regulated to 0.5-3.0. In the formula, A is a metallic element 12-coordinated to oxygen, that is, Pb or a combination of Pb with at least one kind of element among Ba, Sr, Ca, La and Li, B is a metallic element 6-coordinated to oxygen, that is, at least one kind of element among Nb, Zn, Mg, Zr, Ti, Ni, Fe, W and Mn, and O is oxygen.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-172837

(43)公開日 平成7年(1995)7月11日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

C 01 G 33/00  
23/00  
C 04 B 35/495

識別記号

序内整理番号

F I

技術表示箇所

A  
C

C 04 B 35/ 00  
35/ 49

J  
B

審査請求 未請求 請求項の数1 OL (全 6 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願平5-323016

(22)出願日

平成5年(1993)12月22日

(71)出願人 000205351

住友シチックス株式会社  
兵庫県尼崎市東浜町1番地

(72)発明者 渡辺 宗敏

兵庫県尼崎市東浜町1番地住友シチックス  
株式会社内

(72)発明者 畑 博之

兵庫県尼崎市東浜町1番地住友シチックス  
株式会社内

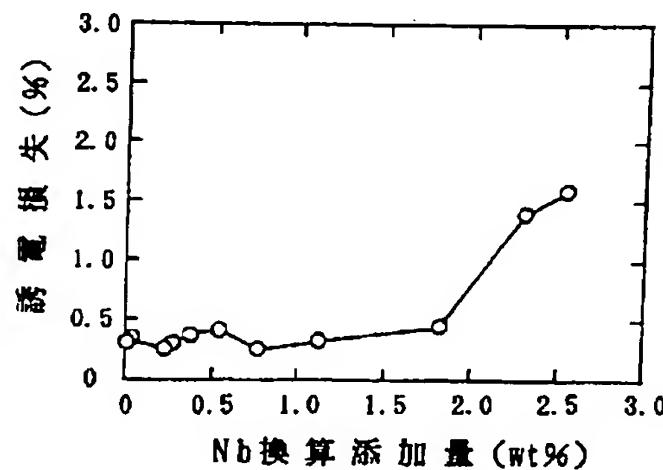
(74)代理人 弁理士 穂上 照忠 (外1名)

(54)【発明の名称】 誘電体磁器組成物

(57)【要約】

【構成】一般式  $A_x B_{1-x} O_3$  (Aは酸素12配位金属元素で、Pb、またはPbと、Ba、Sr、Ca、LaLiの中の少なくとも一種の元素とが組み合わされたもの、Bは酸素6配位金属元素で、Nb、Zn、Mg、Zr、Ti、Ni、Fe、WおよびMoの中の少なくとも一種の元素、Oは酸素)で示されるペロブスカイト型酸化物に、一酸化鉛および五酸化ニオブが、Nbに換算して0.01~2.0 重量%含まれ、かつPb/Nb(モル比)が0.5~3.0 の範囲である誘電体磁器組成物。

【効果】易焼結性で、グレインサイズが微細であり、しかも、電気特性(誘電率、誘電損失)が良好で、誘電体磁器材料として優れた特性を有しており、電子部品(例えば、積層コンデンサーなど)の小型化、大容量化の実現が可能である。



1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】一般式  $ABO_3$  (Aは酸素12配位金属元素、Bは酸素6配位金属元素、Oは酸素である)で示されるペロブスカイト型酸化物に、一酸化鉛および五酸化ニオブが、 $Pb/Nb$  (モル比)が0.5~3.0の範囲で、かつNbに換算して0.01~2.0重量%含まれていることを特徴とする誘電体磁器組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ペロブスカイト型酸化物粉末を用いて製造される誘電体磁器組成物であって、微細なグレインサイズを有し、焼結性ならびに電気特性(誘電率、誘電損失)に優れた誘電体磁器組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】一般式  $ABO_3$  (Aは酸素12配位金属元素、Bは酸素6配位金属元素、Oは酸素である)で示されるペロブスカイト型酸化物は誘電性や圧電性を有し、また、焼結体としたとき透光性を持つものは電気光学効果を有することが知られており、これらの特性を利用して、コンデンサー、フィルター、超音波素子、アクチュエーター、光シャッター等の機能性セラミックスとして幅広く利用されている。そして、最近では、これらの電子セラミックス部品の小型化、軽量化および機能の多様化が進んでおり、そのため、原料である酸化物粉末に対しても粒度が均一で、機能特性に優れ、かつ、低温で焼結することができ、しかも低コストであること等が望まれている。

【0003】これらのペロブスカイト型酸化物粉末の製造方法としては、従来から固相合成法や、液相合成法が知られている。

【0004】固相合成法は最も一般的な方法で、各成分元素の酸化物や炭酸塩等の粉末を混合した後、高温で固相反応を起こさせて目的の酸化物粉末を得る方法である。この方法は操作が比較的簡単で原料が安価であるという利点を有するが、酸化物粉末の組成が不均一になりやすく、また、高温で処置するため粒度が粗くなってしまい、粒子の微細化が困難であるという欠点がある。

【0005】一方、液相合成法としては、アルコキシド法、共沈法、水熱法等が知られている。いずれの方法も、液相から粒子を析出させるため、組成の均一性が高く、粒子の微細化も可能で、これらの方法で製造される液相合成粉末を用いれば、固相合成粉末を用いる場合よりも低温で焼結することができ、粒径(グレインサイズ)の微細な焼結体が得られる。しかし、最近の電子部品の小型化は著しく、積層コンデンサーなどの積層型部品においては、一層の厚さが $10\mu m$ 以下で、グレインサイズも $1\sim 2\mu m$ 以下であることが要望されており、これを達成することができる素材としての組成物を提供するとは上記の液相合成粉末を用いても困難である。

2

【0006】この問題を解決するための一つの方法として添加物を利用する方法があり、例えば、ペロブスカイト型酸化物粉末にニオブ(Nb)の酸化物( $Nb_2O_5$ )を添加することによって粒の成長が抑制され、グレインサイズが微細化することが知られている(例えば、「工業材料」第35巻第16号(1987年11月別冊)89~95頁)。しかし、この場合、グレインサイズは微細化するものの、誘電率が低下したり、焼結温度が高くなり、誘電損失が大きくなるという悪影響が現れる。これは添加する $Nb_2O_5$ が安定な化合物であり、母材であるペロブスカイト型酸化物粉末と反応しにくく、未反応の $Nb_2O_5$ が粒界に存在することが原因と考えられる。

【0007】また、ペロブスカイト型酸化物粉末に一酸化鉛(PbO)を添加すると焼結温度が低下することが知られているが(例えば、「積層セラミックコンデンサ」(学研社)105~109頁)、Pbは粒の成長を促進し、グレインサイズを増大させる。また、Pbの添加量を増せば、誘電率および誘電損失が悪化する。

## 【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記の問題、すなわち、易焼結性でグレインサイズの微細な組成物が得られにくく、添加物を用いてグレインサイズを微細化することができたとしても、焼結性や誘電率などの電気特性に悪影響が現れ、電子部品の小型化に対応できる組成物の製造が難いという問題を解決し、微細なグレインサイズを有し、かつ、焼結性ならびに電気特性(誘電率、誘電損失)に優れた誘電体磁器組成物を提供することを課題としてなされたものである。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記の易焼結性に有効なPbとグレインサイズを微細化するNbの効果を活用し、しかも電気特性(誘電率、誘電損失)を損なわない組成物を得るために、ペロブスカイト型酸化物粉末に添加する一酸化鉛(PbO)および五酸化ニオブ( $Nb_2O_5$ )の添加量、添加の際の $Pb/Nb$  (モル比)の適正範囲、添加方法などについて研究を重ねた結果、極めて優れた特性を有する誘電体磁器組成物を得ることができた。

【0010】本発明の要旨は、下記の誘電体磁器組成物にある。

【0011】一般式  $ABO_3$  (Aは酸素12配位金属元素、Bは酸素6配位金属元素、Oは酸素である)で示されるペロブスカイト型酸化物に、一酸化鉛および五酸化ニオブが、 $Pb/Nb$  (モル比)が0.5~3.0の範囲で、かつNbに換算して0.01~2.0重量%含まれていることを特徴とする誘電体磁器組成物。

## 【0012】

【作用】本発明の誘電体磁器組成物は、一般式  $ABO_3$  (Aは酸素12配位金属元素、Bは酸素6配位金属元素、Oは酸素である)で示されるペロブスカイト型酸化物

50

に、一酸化鉛(PbO)および五酸化ニオブ(Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)が添加された組成を有している。上記の一般式において、Aは、鉛(Pb)、または、鉛(Pb)と、バリウム(Ba)、ストロンチウム(Sr)、カルシウム(Ca)、ランタン(La)およびリチウム(Li)の中の少なくとも一種の元素とが組み合わされたものであり、Bは、ニオブ(Nb)、亜鉛(Zn)、マグネシウム(Mg)、ジルコニウム(Zr)、チタン(Ti)、ニッケル(Ni)、鉄(Fe)、タンクステン(W)およびマンガン(Mn)の中の少なくとも一種の元素であり、また、Oは酸素である。つまり、本発明におけるペロブスカイト型酸化物とは、上記のAの元素およびBの元素それぞれの中の少なくとも一種を含む酸化物で、例えば、PLZT [(Pb, La)(Zr, Ti)O<sub>3</sub>]系や、PMN [Pb(Mg, Nb)O<sub>3</sub>]系の酸化物である。

【0013】このようなペロブスカイト型酸化物の粉末にPbO及びNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の粉末が所定量添加され、焼結された組成物が本発明の誘電体磁器組成物である。PbO及びNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>は、例えば、PbO+Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>混合物、あるいは2PbO+Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>混合物として添加されており、添加される全体としての組成は同じであっても、PbNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>やPb<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>として添加されたものではない。このPbOとNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の混合物中におけるNbに対するPbのモル比(以下、単にPb/Nbという)は0.5~3.0の範囲内であることが必要で、この範囲を外れるとPbOおよびNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の添加の効果は認められない。なお、前記のPbO+Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>混合物として添加される場合はPb/Nbは0.5であり、2PbO+Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>混合物として添加される場合はPb/Nbは1.0に相当し、いずれも本発明で定める範囲内である。

【0014】ペロブスカイト型酸化物に含まれるPbOおよびNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の量はNbに換算して0.01~2.0重量%であることが必要である。0.01重量%に満たない場合はPbOおよびNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の添加の効果が認められず、2.0重量%を超えると、PbあるいはNbがそれぞれ単独で含まれる場合の悪影響が顕著になる。なお、Nbに換算するとは、例えばPbO+Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>混合物として添加されている場合は、添加量に係数として0.38 [(93(Nbの原子量)×2) / (223(PbOの分子量) + 266(Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の分子量))] = 0.38]を、また、2PbO+Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>混合物として添加されている場合は、同じく係数として0.26 [93×2 / (223×2 + 266)] = 0.26]を乗ずることを意味する。

【0015】本発明の誘電体磁器組成物は易焼結性で焼結温度が低いので、例えば本発明の磁器組成物を用いて積層コンデンサーを作製した場合、内部電極として比較的安価な銀系の電極を使用することができ、また、微細なグレインサイズを有しているので、一層の厚さを数ミクロン程度まで薄くすることができる。しかも、誘電率、誘電損失などの電気特性が損なわれることがないで、積層コンデンサーを小型化、大容量化することができる。

【0016】本発明の誘電体磁器組成物を製造するに

は、PbOの粉末とNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の粉末をPb/Nbが0.5~3.0の範囲になるようにポールミルなどにより機械的に混合し、これをNbに換算して0.01~2.0重量%になるように前記のペロブスカイト型酸化物の粉末に添加、混合し、焼結すればよい。

【0017】母材であるペロブスカイト型酸化物粉末の粒度は約0.5μm、PbOの粉末およびNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の粉末の粒度もともに0.5μmとするのが好ましい。

【0018】PbOの粉末とNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の粉末の混合、およびペロブスカイト型酸化物粉末への添加ならびに混合は、通常のポールミルを使用し、一般に用いられるポットにジルコニアボールを入れ、純水を溶媒として行えばよい。

【0019】焼結は、混合された後の粉末にバインダーとしてポリビニルアルコールを加えてプレス成形し、脱脂後、加熱温度1000~1050°Cで2~5時間行うのが好ましい。

【0020】PbO+Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>混合物あるいは2PbO+Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>混合物に熱処理を施し、PbNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>あるいはPb<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>にしてから添加しても、得られる磁器組成物のグレインサイズは細くなる。しかし、過剰鉛が残存して誘電損失を悪化させがあるので、PbO+Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>混合物あるいは2PbO+Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>混合物をそのままペロブスカイト型酸化物粉末に添加するのが好ましい。

【0021】以下、本発明を実施例により詳細に説明する。なお、これらの実施例は本発明の一具体例で、本発明の組成物は以下に記載する組成物に限定されるものではない。

#### 【0022】

【実施例1】母材として、主成分が(Pb, La)(Zr, Ti)O<sub>3</sub>系のペロブスカイト型酸化物粉末を用い、この母材粉末に表1に示す添加物を同じく表1に示す添加量になるように加え、ポールミルで約20時間湿式混合した。その後、濾過および乾燥し、得られた粉末にバインダーとしてポリビニルアルコールを加え、加圧力2t/cm<sup>2</sup>で直径15mm、厚さ1mmの円板に成形した。

【0023】この円板を表1に示した焼結温度で3時間焼成し、得られた焼結体の両面に金(Au)を蒸着して電極とし、電気特性(誘電率、誘電損失)を測定した。誘電率および誘電損失の測定は、HP4192Aインピーダンスアナライザーを用い、測定周波数1kHz、測定電圧1V<sub>r.m.s.</sub>で行った。また、焼成後の組成物のグレインサイズを、SEM写真からインターフェクト法を用いて測定した。

【0024】測定結果を表1および図1に示す。表1の結果から明らかなように、本発明で定める組成の添加物を所定のモル比で所定量添加した本発明例では、何も添加していない母材のみの場合(比較例1)に比べて焼結温度が低く、グレインサイズも小さく、しかも電気特性(誘電率、誘電損失)にも優れている。これに対して、

PbOまたはNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を単独で添加した場合（比較例2～5）は電気特性（誘電率、誘電損失）が劣る他、PbOの場合はグレインサイズが大きく、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の場合は焼結温度が高かった。また、PbOおよびNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>が所定のモル比であっても熱処理を施してPbNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>あるいはPb<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>にしてから添加した場合は、比較例7および9の誘電損失の測定結果にみられるように、特性の劣化が認められる場合があった。

【0025】図1は表1の比較例10および11と本発明例12～20の誘電損失のみをグラフで示したものであるが、PbOおよびNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の状態で添加しても、Nb換算添加量が2.0重量%を超えると誘電損失が劣化することがわかる。

#### 【0026】

【実施例2】母材として、主成分がPb(Mg, Nb)O<sub>3</sub>系のペロブスカイト型酸化物粉末を用いた他は、実施例1の場合と同様の方法で試料を作製し、同様の測定を行った。母材への添加物、添加量および焼結温度は表2に示すとおりである。

\* 【0027】測定結果を表2および図2に示す。表2に示されるように、本発明で定める組成の添加物を所定のモル比で所定量添加した本発明例では、母材のみの場合（比較例1）に比べて焼結温度、グレインサイズおよび電気特性（誘電率、誘電損失）の全てにわたって良好であったが、PbOまたはNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を単独で添加した場合（比較例2、3）は少なくとも電気特性（誘電率、誘電損失）に劣化が認められ、熱処理を施してPbNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>あるいはPb<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>にしてから添加した場合（比較例4～7）は実施例1の場合と同様に特性の劣化が認められる場合があった。

【0028】図2は表2の比較例8および9と本発明例10～17の誘電損失のみをグラフで示したものであるが、実施例1の場合と同様に、PbOおよびNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の状態で添加してもNb換算添加量が2.0重量%を超えると誘電損失が劣化した。

#### 【0029】

#### 【表1】

表 1

試料番号	添加物組成	添加量(%)	焼結温度(℃)	誘電率	誘電損失(%)	グレインサイズ(μm)
比較例	1	—	1200	3830	0.48	2.33
	2	PbO	1.05	3000	1.95	3.55
	3	“	2.10	2900	2.38	4.71
	4	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.52	3700	0.61	2.23
	5	“	0.98	3500	1.15	2.05
	6	PbNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	0.20	4300	0.22	2.00
	7	“	0.60	4650	1.19	1.09
	8	Pb <sub>2</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	0.14	4300	0.22	2.22
	9	“	0.52	4600	2.23	2.13
	10	PbO+Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2.55	4100	1.59	0.90
	11	2PbO+Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2.30	4000	1.38	0.88
本発明例	12	PbO+Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.04	4000	0.34	1.96
	13	“	0.22	4260	0.25	1.82
	14	“	0.38	4530	0.36	1.56
	15	“	0.77	4600	0.25	1.18
	16	“	1.10	4500	0.30	0.95
	17	2PbO+Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.01	4300	0.30	2.00
	18	“	0.27	4300	0.29	2.00
	19	“	0.53	4260	0.41	1.49
	20	“	1.81	4220	0.45	0.92

(注) 添加量(%)は、Nbに換算した添加量(重量%)である(但し、試料番号2および3はPbOの重量%)。

表 2

試料番号	添加物組成	添加量(%)	焼結温度(°C)	誘電率	誘電損失(%)	グレインサイズ(μm)
比較例	1	—	1100	20000	0.50	5.81
	2	PbO	1.50	1000	15000	1.83
	3	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1.01	1200	15600	1.05
	4	PbNb <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	0.35	1050	21000	0.61
	5	“	0.58	1050	21800	1.88
	6	PbNb <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	0.29	1050	22100	0.48
	7	“	0.63	1050	22700	2.31
	8	PbO+Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2.49	1000	23500	1.92
	9	2PbO+Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2.35	1000	22900	1.63
本発明例	10	PbO+Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.01	1000	23100	0.41
	11	“	0.35	1000	24200	0.44
	12	“	0.81	1000	24100	0.39
	13	“	1.28	1000	23800	0.41
	14	2PbO+Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.06	1000	21000	0.38
	15	“	0.39	1000	23700	0.41
	16	“	0.64	1000	23300	0.44
	17	“	1.87	1000	23100	0.42

(注) 添加量(%)は、Nbに換算した添加量(重量%)である(但し、試料番号2および3はPbOの重量%)。

## 【0031】

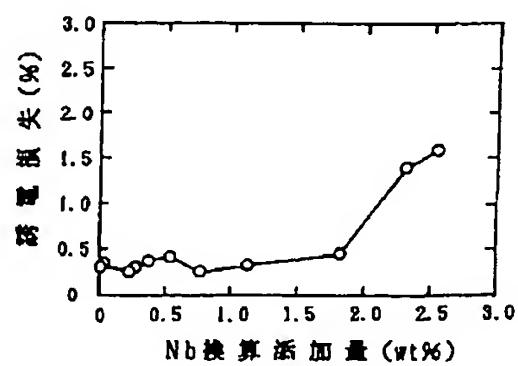
【発明の効果】本発明の誘電体磁器組成物は、易焼結性で、グレインサイズが微細であり、しかも、電気特性(誘電率、誘電損失)が良好で、誘電体磁器材料として優れた特性を有しており、例えば積層コンデンサーなど、電子部品の小型化の要請に十分応え得る材料である。

## 【図面の簡単な説明】

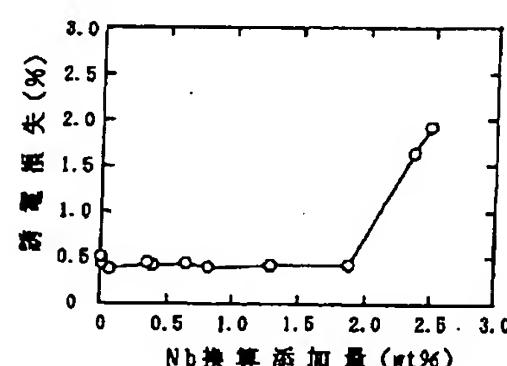
【図1】(Pb,La)(Zr,Ti)O<sub>3</sub>系のペロブスカイト型酸化物粉末にPbOおよびNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を添加した場合のNb換算添加量と誘電損失の関係を示す図である。

【図2】Pb(Mg,Nb)O<sub>3</sub>系のペロブスカイト型酸化物粉末にPbOおよびNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を添加した場合のNb換算添加量と誘電損失の関係を示す図である。

【図1】



【図2】



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(6)

特開平7-172837

フロントページの続き

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 4 B	35/49			
	35/50			
H 0 1 B	3/12	3 1 3	Z	

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**